

(43)Date of publication of application : **24.09.1993**

(51)Int.Cl.

C03B 19/10

C03B 8/02

C03B 19/06

C03B 19/12

(21)Application number : **04-241462**

(71)Applicant : **WR GRACE & CO  
CONNECTICUT**

(22)Date of filing : **19.08.1992**

(72)Inventor : **BLOCK JACOB  
LAU JOHN WING-KEUNG  
RICE ROY WARREN  
COLAGEO ANTHONY J**

(30)Priority

Priority number : **91 758915** Priority date : **10.09.1991** Priority country : US

#### (54) **PRODUCTION OF LOW SODIUM HOLLOW GLASS MICROSPHERES**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce low sodium hollow glass microspheres at a low cost while using low sodium aqueous glass precursors.

CONSTITUTION: The low sodium hollow glass microspheres containing less than about 3 wt.% Na<sub>2</sub>O are produced from aqueous precursors. This method includes respective stages for forming the aqueous glass precursor solution or slurry by combining sources of cations contained in the glass, the solution or slurry composed of all the glass cations in proportions substantially identical to those in the glass (a), forming the solution or slurry into droplets (b) and heating the droplets to form the microspheres (c). Besides, the precursor can contain surfactants, blowing agents or other known expedients as well. Nonionic fluorocarbon surfactants are preferred. The droplets can be formed by spraying or any other known technique as well. These droplets can be spray dried prior to heating step (c) as well.

English Translation-in-part of  
Japanese Unexamined Patent Publication No. 246726/1993

[0021]

[Work example 1]

This example explains the manufacture of a low sodium hollow glass sphere which has abbreviation 1.6 g/cc density.

[0022]

1343.2 g of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 116.6 g of  $\text{NaNO}_3$ , 149.5 g of  $\text{KNO}_3$ , 117.3 g of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  and 775.1 g of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  was dissolved in 14,800 g of deionized water, and the precursor slurry was manufactured. To this, 1472 g of the fine silica powder (SHIROKKUSU (SyloxR)-2, W R grace company (W. R. Grace & Co.)) and 23.0 g of LiF were added. 42.1 g of Urea was added as a blow agent.

[0023]

This slurry was spray dried at 250 °C as a inlet temperature and 109 to 138 °C as a outlet temperature. Subsequently, this spray dried product was supplied to the gas flame furnace (920 °C). The product was collected, was a hollow glass microsphere and its diameter was around 5 to 40mm. The density of the product was around 1.6 g/cc.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-246726

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 19/10		Z		
8/02				
19/06				
19/12				

審査請求 未請求 請求項の数(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-241462	(71)出願人	590000776 ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネチカット アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・10036、 ニュー・ヨーク、アベニュー・オブ・ザ・ アメリカズ・1114
(22)出願日	平成4年(1992)8月19日	(72)発明者	ジェイコブ・ブロッツ アメリカ合衆国メリーランド州20853ロッ クビル・パークベイルロード14112
(31)優先権主張番号	7 5 8 9 1 5	(72)発明者	ジョン・ウィングーケウング・ロー アメリカ合衆国メリーランド州20878グレイ ザースバーグ・ナイトホークウェイ14309
(32)優先日	1991年9月10日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低ナトリウム中空ガラス微小球体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 低ナトリウム水性ガラス前駆体を用いて低ナトリウム中空ガラス微小球体を低コストで製造する方法を提供する。

【構成】  $\text{Na}_2\text{O}$  の含有量が約 3 重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微小球体を水性前駆体から製造する。この方法は、

a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を加熱して微小球体を形成させる

各段階を包含する。上記の前駆体はまた界面活性剤、ブロー剤または他の公知の助剤を含有することもできる。非イオン性フルオロカーボン界面活性剤が好ましい。上記の小滴はスプレーによっても、または他の公知のいかなる技術によっても形成させることができる。この小滴は加熱段階 c) に先立ってスプレー乾燥することもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を加熱して微小球体を形成させる各段階を包含する、Na<sub>2</sub>Oの含有量が約3重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微小球体の製造方法。

【請求項2】 上記の溶液またはスラリーがさらに界面活性剤をも含有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 上記の溶液またはスラリーがさらにプロローグをも含有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 上記のガラスがホウケイ酸アルミニウムガラスであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 上記のガラスが約2重量%のNa<sub>2</sub>Oを含有するものであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 上記の小滴がスプレーにより形成されるものであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 上記の加熱段階 c) が上記の小滴を火炎中に供給することによりなるものであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 上記の界面活性剤がフルオロカーボン界面活性剤を含有するものであることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項9】 上記の小滴を少なくとも約920℃に加熱することを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項10】 a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を乾燥させ、

d) 上記の小滴を加熱して微小球体を形成させる各段階を包含する、Na<sub>2</sub>Oの含有量が約3重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微小球体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の分野】 本発明は、低いナトリウム含有量を有する微中空ガラス球体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【発明の背景】 小さい中空ガラス球体（微小球）は、広範な工業的応用面に、種々の有機および無機の基剤中の充填剤として有用である。これらの微小球体は特殊な性質、たとえば低い誘電係数、高い強度対重量比、および低い熱伝導度を達成するために使用することができる。

【0003】 電子工学の応用面においては、低いナトリ

ウム含有量を有する微小球体がしばしば好ましい。ナトリウムカチオンは、カチオンに暴露された電子工芸装置の性能に不利な影響を与える可能性のある高度に移動性の陽電荷担体である。

【0004】 ガラス微小球体中のナトリウム含有量が低いことは電子工学的な応用面に望ましいが、低ナトリウムガラスは微小球体の製造に困難を生ずる。低ナトリウムガラスは一般に、高温において通常のガラス組成物より高い粘性を有する。ガラスの中空球体への膨張を促進するために使用されるブロー剤または膨張剤は、しばしば低ナトリウムガラスが微小球体を形成するのに十分な低粘性に達する前に蒸発してしまう。

【0005】 低ナトリウムガラス微小球体を製造する通常の方法は一般に、比較的高いナトリウム含有量を有するガラスからの微小球体の製造を包含している。水性ケイ酸ナトリウム前駆体（たとえば水ガラス）を小滴に成形し、加熱して高ナトリウム微小球体を形成させるか、または高ナトリウムガラスを合成し、ついで粒状体に磨砕し、ついでこれを加熱して高ナトリウム微小球体を形成させる。いずれの場合にも、微小球体はここで得出、または他のある種の方法で処理してナトリウムを除去しなければならない。このナトリウム除去段階は、低ナトリウム微小球体の製造に余分の時間と経費を加える。

【0006】 有機の前駆体ゲルを用いる他の方法が提案されているが、この種の方法はしばしば経費がかさみ、制御が困難であるか、または、そうでなくとも非効率である。したがって、簡単な、経済的な、低ナトリウム中空ガラス微小球体を信頼性を持って製造する方法に対する要求が残存している。

## 【0007】

【発明の概要】 本発明は、低ナトリウム水性ガラス前駆体を用いる低ナトリウム中空ガラス微小球体の経費のかさまない製造方法を提供する。

【0008】 一つの態様において、本発明は：

a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を加熱して微小球体を形成させる各段階を包含する、Na<sub>2</sub>Oの含有量が約3重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微小球体の製造方法を提供する。

【0009】 上記の前駆体はまた界面活性剤、ブロー剤または他の公知の助剤を含有することもできる。非イオン性フルオロカーボン界面活性剤が好ましい。

【0010】 上記の小滴はスプレーによっても、または他の公知のいかなる技術によっても形成させることができる。この小滴は加熱段階 c) に先立ってスプレー乾燥することもできる。

【0011】上記のガラスは好ましくは約3重量%以下の $\text{Na}_2\text{O}$ を含有するホウケイ酸アルミニウムガラスである。好ましいガラス組成物の一つは、(重量%)

$\text{SiO}_2$  64  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  19  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  8  
 $\text{K}_2\text{O}$  3  
 $\text{BaO}$  3  
 $\text{Na}_2\text{O}$  2  
 $\text{LiF}$  1

を含有するコーニング(Corning)7052である。

【0012】

【発明の詳細な記述】本発明の基本的な方法は：

- 上記のガラスのカチオンを上記のガラス中のものとほぼ同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、
- 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、
- 上記の小滴を加熱して中空ガラス微小球体を形成させる

各段階を包含する。

【0013】上記の前駆体の溶液またはスラリーは、低ナトリウムガラスを形成させるのに必要な適当なカチオン源を、適当な量混合して形成させることができる。カチオン源は好ましくは水溶性の塩、ソルまたは微細に分割された粉末である。前駆体溶液は、付加的に界面活性剤またはブロー剤を含有していてもよい。

【0014】適当な可溶性塩には硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、フッ化物、または他の可溶性塩が含まれる。ホウ素はホウ酸、または他のいずれかの適当なホウ素源として供給することができる。ケイ素はシリカソル、微細シリカ粉末、または他のいずれかの適当なケイ素源として供給することができる。種々の供給源の組合せは、究極的には最終のガラス微小球体中のカチオン比率により限定される。本発明記載の方法は浸出段階を使用しないので、過剰のナトリウムは好ましくは前駆体中で回避する。

【0015】一般には、前駆体のカチオンは酸化物(たとえば $\text{SiO}_2$ )の部分として既に存在するか、または前駆体の小滴の加熱により酸化物となる。前駆体のアニオンは揮発性のもの、および/または加熱により反応して酸化物を形成するいかなるものであってもよい。ある種のアニオンは、小滴の加熱によりブロー剤として作用する可能性があるか、または微小球体生成物の密度に影響を与える可能性がある。

【0016】微小球体中の実際のガラス組成物は、好ましくは $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が3重量%未満であるホウケイ酸アルミニウムガラスである。より好ましくは、このガラスは以下のものを含有する(重量%)：

$\text{SiO}_2$  64  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  19

$\text{Al}_2\text{O}_3$  8  
 $\text{K}_2\text{O}$  3  
 $\text{BaO}$  3  
 $\text{Na}_2\text{O}$  2  
 $\text{LiF}$  1

このガラス組成物はコーニング # 7052 として知られている。

- 【0017】ガラスの形成に必要な構成成分に加えて、前駆体はいかなる公知の助剤をも、たとえば界面活性剤またはブロー剤をも含有することができる。非イオン性フルオロカーボン界面活性剤、たとえば1990年12月12日付で出願された米国特許出願一連番号632,199に開示されているようなものが好ましい。米国特許出願一連番号632,199の開示は、本件明細書中に引用文献として組み入れられている。尿素およびグリセロールが好ましいブロー剤である。

- 【0018】上記の前駆体の水溶液または水性スラリーは、通常の混合技術のいかなるものを用いても形成させることができる。前駆体から、ここで好ましくは小滴を形成させる。これは好ましくは前駆体をスプレーすることにより実施するが、他の公知の技術を使用することもできる。この小滴は、加熱して火炎中に直接スプレーすることにより微小球体を形成させることができる。これに替えて、加熱段階に先立って小滴をスプレー乾燥することもできる。

- 【0019】加熱段階は、通常の技術のいかなるものを用いても実施することができる。たとえば、小滴を気体火炎炉中に供給することもでき、超短波照射を用いて加熱することもできる。好ましくは、小滴は少なくとも約920°Cに加熱する。加熱温度が高ければ(たとえば約1200°C)、より低密度の微小球体が得られる。加熱段階から得られる微小球体は、前駆体中の組成とほぼ同一のカチオン組成を有する。ナトリウム含有量を許容し得る水準に減少させるための浸出または他の後処理は必要でない。

- 【0020】以下の実施例により本発明をさらに説明する。本発明は、これらの実施例の特定のものに限定されるものではない。

【0021】

- 【実施例1】この実施例は、約1.6 g/ccの密度を有する低ナトリウム中空ガラス球体の製造を説明するものである。

- 【0022】1343.2 gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、116.6 gの $\text{NaNO}_3$ 、149.5 gの $\text{KNO}_3$ 、117.3 gの $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ および775.1 gの $\text{H}_2\text{BO}_3$ を14,800 gの脱イオン水に溶解させて前駆体スラリーを製造した。これに、1472 gの微細シリカ粉末(シロックス(Sylor) - 2, ダブリュー・アール・グレース社(W. R. Grace & Co.))と23.0 gの $\text{LiF}$ とを添加した。ブロー剤として尿素(42.1g)を添加した。

【0023】このスラリーを、250℃の入口温度、109—138℃の出口温度でスプレー乾燥した。ついで、このスプレー乾燥した生成物を気体火炎炉(920℃)に供給した。生成物を集めて、直径約5—40ミクロンの中空ガラス微小球体であることを見いだした。生成物の密度は約1.6 g/ccであった。

【0024】

【実施例2】この実施例は、微細シリカ粉末に替えてシリカゾルを使用し得ることを示すものである。

【0025】3680 gのルドックス(Ludox<sup>®</sup>) H S-40(デュボン(DuPont))シリカゾルをシロックス-2に替えて添加したことを除いて、実施例1に記載した実験を繰り返した。(NaNO<sub>3</sub>は85.1 gに減少させた。)得られた生成物は、1.6—1.7 g/ccの密度を有していた。微小球体の直径は約5ミクロンであった。

【0026】

【実施例3】この実施例は、尿素(プロ剤)濃度を増加させることの効果を示すものである。

【0027】尿素濃度を約12倍の494.4 gに増加させたことを除いて、実施例1に記載した実験を繰り返した。生成物の平均密度は約1.3 g/ccに減少していた。球体の直径は約20—30ミクロンであった。

【0028】

【実施例4】この実施例は、少量の尿素とグリセロールとを用いて1.3 g/cc近傍の密度が得られることを示すものである。尿素を82.4 gに減少させ、82.4 gのグリセロールを添加したことを除いて、実施例3に記載した実験を繰り返した。得られた生成物は、約1.3 g/ccの密度を有する中空ガラス球体であった。直径は約15—30ミクロンであった。

【0029】

【実施例5】この実施例は、硝酸塩基剤の前駆体系に替えて炭酸塩/酢酸塩基剤の系を使用することにより、0.5 g/ccという低い中空球体密度が得られることを示すものである。

【0030】503 gのホウ酸安定化した塩基性酢酸アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>・CH<sub>3</sub>COO・1/3H<sub>2</sub>O)、11.2.4 gの酢酸バリウム、697.9 gのホウ酸、72.6 gの炭酸ナトリウム、102.3 gの炭酸カリウム、22.2 gのフッ化アンモニウムおよび32.9 gの炭酸リチウムを15,000 gの脱イオン水に溶解させて、前駆体スラリーを製造した。これに、1472 gの微細シリカ粉末(シロックス-2、ダブリュー・アール・グレース社)、82.4 gのグリセロールおよび16.0 gのゾニル(Zonyl<sup>®</sup>) F SN(イー・アイ・デュボン(E. I. DuPont)製のフルオロカーボン界面活性剤)を添加した。

【0031】このスラリーを200℃の入口温度、97—102℃の出口温度でスプレー乾燥した。

【0032】ついで、このスプレー乾燥した生成物を実施例1と同様の炉に供給した。炉温度は約1200℃であ

った。この生成物は、0.50ないし0.77 g/ccの密度を有する中空ガラス球体であった。生成物の寸法は5—30ミクロンであった。

【0033】

【実施例6】この実施例は、液体前駆体から直接に、したがって乾燥段階を省略して中空ガラス球体を製造し得ることを示すものである。

【0034】3種の液体原料前駆体を製造した。第1のものは実施例1に記載したスラリーと同一であり、第2のものは実施例2に記載したスラリーと同一であり、第3のものは第2のものと同じであったが、全ての硝酸塩を等当量の酢酸塩で置き換えた。

【0035】3種のスラリーの全てを約1150℃の気体火炎にボンブ導入し、火炎から出る生成物を集めた。全ての場合に中空ガラス球体が形成され、寸法は直径5—10ミクロンの範囲であった。中空球体の密度は：スラリー1、2および3に関してそれぞれ1.7、1.6および1.4 g/ccであった。

【0036】本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0037】1. a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を加熱して微小球体を形成させる各段階を包含する、Na<sub>2</sub>Oの含有量が約3重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微小球体の製造方法。

【0038】2. 上記の溶液またはスラリーがさらに界面活性剤をも含有することを特徴とする1.記載の方法。

【0039】3. 上記の溶液またはスラリーがさらにプロ剤をも含有することを特徴とする1.記載の方法。

【0040】4. 上記のガラスがホウケイ酸アルミニウムガラスであることを特徴とする1.記載の方法。

【0041】5. 上記のガラスが約2重量%のNa<sub>2</sub>Oを含有するものであることを特徴とする4.記載の方法。

【0042】6. 上記の小滴がスプレーにより形成されるものであることを特徴とする1.記載の方法。

【0043】7. 上記の加熱段階 c) が上記の小滴を火炎中に供給することよりなるものであることを特徴とする1.記載の方法。

【0044】8. 上記の界面活性剤がフルオロカーボン界面活性剤を含有するものであることを特徴とする2.記載の方法。

【0045】9. 上記のプロ剤が尿素を含有するものであることを特徴とする3.記載の方法。

【0046】10. 上記の小滴を少なくとも約920℃

に加熱することを特徴とする 7. 記載の方法。

【0047】11. 上記の溶液またはスラリーの形成段階 a) が基本的に、上記のカチオンを含有する水中の可溶性塩、ゾルまたは微細に分割された粉末を混合することとなるものであることを特徴とする 1. 記載の方法。

【0048】12. 硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、ホウ酸、シリカ粉末、フッ化リチウムおよび水を混合して上記の溶液またはスラリーを形成させることを特徴とする 11. 記載の方法。

【0049】13. 上記のガラスが約

64 重量%の  $\text{SiO}_2$

19 重量%の  $\text{B}_2\text{O}_3$

8 重量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$

3 重量%の  $\text{K}_2\text{O}$

3 重量%の  $\text{BaO}$

2 重量%の  $\text{Na}_2\text{O}$

1 重量%の  $\text{LiF}$

を含有することを特徴とする 5. 記載の方法。

【0050】14. a) ガラスに含有されるカチオン源を混合して上記のガラスカチオンの全てを上記のガラス中のものと実質的に同一の比率で含有するガラス前駆体の水溶液または水性スラリーを形成させ、

b) 上記の溶液またはスラリーから小滴を形成させ、

c) 上記の小滴を乾燥させ、

d) 上記の小滴を加熱して微少球体を形成させる

各段階を包含する、 $\text{Na}_2\text{O}$  の含有量が約 3 重量%以下である低ナトリウム中空ガラス微少球体の製造方法。

【0051】15. 上記の溶液またはスラリーがさらに界面活性剤をも含有することを特徴とする 14. 記載の方法。

\* 方法。

【0052】16. 上記の界面活性剤が非イオン性フルオロカーボン界面活性剤を含有するものであることを特徴とする 15. 記載の方法。

【0053】17. 上記の溶液またはスラリーがさらにブロー剤をも含有することを特徴とする 14. 記載の方法。

【0054】18. 上記のブロー剤が酸素を含有するものであることを特徴とする 17. 記載の方法。

【0055】19. 上記の溶液またはスラリーをスプレー乾燥することにより段階 b) および c) を実施することを特徴とする 14. 記載の方法。

【0056】20. 上記の加熱段階 d) が上記の小滴を炎中に供給することとなるものであることを特徴とする 14. 記載の方法。

【0057】21. 上記の小滴を少なくとも約 920°C に加熱することを特徴とする 20. 記載の方法。

【0058】22. 上記のガラスがホウケイ酸アルミニウムガラスであることを特徴とする 14. 記載の方法。

20 【0059】23. 上記のガラスが約 2 重量%の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含有するものであることを特徴とする 22. 記載の方法。

【0060】24. 上記のガラスが約

64 重量%の  $\text{SiO}_2$

19 重量%の  $\text{B}_2\text{O}_3$

8 重量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$

3 重量%の  $\text{K}_2\text{O}$

3 重量%の  $\text{BaO}$

2 重量%の  $\text{Na}_2\text{O}$

1 重量%の  $\text{LiF}$

を含有することを特徴とする 23. 記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ロイ・ウオレン・ライス  
アメリカ合衆国バージニア州22310アレク  
サンドリア・ホパークドライブ5411

(72)発明者 アンソニー・ジョセフ・コラジオ  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02067シ  
ヤロン・マンスフィールドストリート156